

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20740196

研究課題名（和文） 高温超伝導体母物質における PIN 接合の創製とその物理

研究課題名（英文） Study on the PIN junction in the parent material
of the high-temperature cuprate superconductors

研究代表者

瀬川 耕司 (SEGAWA KOJI)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：20371297

研究成果の概要（和文）：高温超伝導銅酸化物系で初めて発見された、正負どちらの符号のキャリアもドーピング可能な”両極ドーピング系”を使った p 型半導体-絶縁体-n 型半導体接合(PIN 接合)の創製を本研究では目指したが、大型単結晶が結果として得られず、良質な接合はまだ得られていない。しかし、”両極ドーピング系”の基礎物性としては、光電子分光における化学ポテンシャルの飛びが観測され、また弾性中性子散乱実験により、キャリアの符号が変化すると磁気秩序が変化するという結果が明らかになった。

研究成果の概要（英文）： The present research aimed at creating the PIN junction in “ambipolar” cuprate systems, which was recently discovered in high-temperature cuprate superconductors. The PIN junction was not successfully created because of a difficulty to grow large single crystals of the “ambipolar” cuprate systems. However, as for the physical properties in the “ambipolar” cuprates, two important results are elucidated: One is the jump of the chemical potential, and the other is that the magnetic structure changes upon changing the sign of the charge carriers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、結晶成長、モット絶縁体

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導体はキャリアの符号によって2種類に分類される。一つはキャリアの符号が正 (p 型) であるホールドーピング系、もう一つは負 (n 型) である電子ドーピング系である。研究代表者は 2006 年、ホールドーピング系であるイットリウム系 ($YBa_2Cu_3O_y$ 、以下 Y 系) 高温超伝導体の Ba 元素を La で置換することと精密な酸素量制御を併

用することにより、n 型キャリアをドーピングできることを発見した。意外なことに、高温超伝導体の系で結晶構造を定性的に変えてしまうことなしにキャリアの符号を変化させることができる物質は現在に至るまでこの Ba を La 置換した Y 系 [$Y_{1-x}La_xLa_2(Ba_{1-x}La_x)_2Cu_3O_y$ 、以下 YLBLCO 系] 以外には発見されていない。

この YLBLCO 系では Ba の 13% を La で置換した組成の場合、7% の p 型キャリアを持つホールド

ープ組成 (25 K で超伝導転移を示す) から、キャリアが消失する絶縁体組成を経て約2%のn型キャリアを持つ電子ドーブ組成まで酸素量制御のみで連続的に正負のキャリアの濃度を変化させることができる。しかしこの系はイットリアるつぼを用いたフラックス法により作製されるため、BaだけでなくYサイトもLaによって置換されてしまい、結晶系に乱れが入ってしまうことが避けられないという欠点があった。またフラックス法では結晶のサイズが限られたものしか得られないため、異なる方法で大型単結晶の育成が望まれていたが、例えば赤外線浮遊帯域成長法 (フローティングゾーン法) では Y 系でのそのような事例の報告は存在するものの、両極ドーブ系については全く報告されていない。

2. 研究の目的

(1) 同一結晶内での酸素量傾斜による PIN 接合の実現

YLBCO 系も含む Y 系は試料の酸素量を熱処理によって広い範囲で変化させることができる。試料を約 300°C 以上に加熱すると試料表面から酸素が入り出す、それより低温であれば酸素は動かない。これにより、高温で試料を熱処理する際、急峻な温度勾配を試料にかけることによって結晶内の酸素量に傾斜をつけることができる。熱処理の条件次第では内部に p 型半導体-絶縁体-n 型半導体が連続的に分布するような酸素量分布が実現することが期待できる。そのような試料では p 型半導体-絶縁体-n 型半導体接合(PIN 接合) が形成されると考えられるため、本研究ではまずそのような接合を実現する熱処理条件を見出し、同一結晶内 PIN 接合を作製することを目的とした。

(2) 乱れの少ない大型単結晶の作製

YLBCO 系は単結晶をイットリア(Y_2O_3) るつぼで作製するため、La は Ba のみでなく Y も置換してしまう。Y 系では電気伝導を担うとされる二次元的な CuO_2 面 2 枚のちょうど間に Y サイトがあるので、Y を La が一部置き換えてしまうことによる乱れが電気伝導に対し顕著に影響すると考えられる。結晶の乱れを減らし、より良い特性の機能素子実現を目指すため、本研究では YLBCO 系と同様の組成で Y サイトが部分置換されない結晶を作製することを目的とした。具体的には、YLBCO 系の Y サイトをすべて La か Nd のどちらかに置き換えた $La(Ba_{0.87}La_{0.13})_2Cu_3O_y$ [以下 LBLCO] と、 $Nd(Ba_{0.87}Nd_{0.13})_2Cu_3O_y$ [以下 NBNCO] という組成の単結晶、そして Ba サイトの置換は La で行うが Y サイトを置換しない組成 $Y(Ba_{0.87}La_{0.13})_2Cu_3O_y$ [以下 YLBCO] の単結晶をフローティングゾーン法作製することを試みた。

(3) 両極ドーブ銅酸化物系の基礎物性解明

両極ドーブ銅酸化物系は発見から日が浅いため、物性がキャリアの符号を変えたときにどのような変化を見せるかは解明されていない点が多い。前項の結晶成長が成功し、新たな両極ドーブ系単結晶が得られた場合はそれらの結晶を用いて基礎的な物性を解明することも本研究の重要な目的であった。

3. 研究の方法

(1) 同一試料内での酸素量の傾斜をつけるために、水冷二重管の先端に試料を取り付けて電気炉内に挿し込み、温度勾配をつけてアニールする方法を試みた。

(2) 大型単結晶作製のためにフローティングゾーン法を用いたが、その際に流すガスの酸素濃度を ppm オーダーで任意の値に制御できるガス混合装置を使って変化させて最適な成長条件を探った。

4. 研究成果

(1) まず、フローティングゾーン法による大型単結晶育成の結果について説明する。

最初に試行したのは LBLCO で、フローティングゾーン法では持続的な成長が困難であったものの、微小な単結晶を得ることができた。しかし、それらの単結晶を酸素アニールしても超伝導が発現せず、酸素量に変化しにくいことが示唆された。これは、La は Y や他の希土類元素に比べて最もイオン半径が大きいため、LBLCO の格子定数が大きくなってしまったために酸素量の変化が難しくなったことが原因である可能性が考えられる。

次に YLBCO の単結晶成長を試行したが、Y 系で過去に報告されているのと同様に、融液の粘性が小さすぎるためフローティングゾーン法では成長が困難であった。

NBNCO 系では 0.1%酸素-アルゴン雰囲気下で 0.2 mm/h の成長速度において5日間程度の持続的成長に成功したが、この成長では残念ながら得られた主相は Nd_2BaCuO_5 [Nd211] という既知の化合物であった。融液の温度を下げれば目的の NBNCO 相が得られることがその後明らかになったが成長そのものを持続させるのが難しく、得られた結晶のサイズは 0.3 mm 角程度にとどまった。ガス中の酸素濃度を変化させること、あるいは種棒の組成を変化させることを試みたがいずれによっても大型単結晶を得ることはできなかった。得られた小さな単結晶について、酸素アニールを行って超伝導転移温度を帯磁率測定によって

確認したところ、約 80 K の T_c が得られた。過去の報告と比較すると、Nd によって 0.5% 程度の Ba しか置換されていないと考えて矛盾しないことが明らかになった。フローティングゾーン法により Ba の置換量を飛躍的に増大させることは困難であることがこの結果から示唆される。

結果としては、123 系としてとらえてみてもフローティングゾーン法による大型単結晶成長は雰囲気酸素濃度を細かく変化させるだけでは困難である可能性が高い。

(2) フローティングゾーン法による結晶成長が困難であることがわかったので、既存の YLBCO 単結晶と YLBCO 多結晶を用いて PIN 接合の作製を試みた。

まず YLBCO 単結晶についてであるが、この結晶ではサイズが最大でも 1 mm 程度と非常に限られるため、アニールによって温度勾配をつけることが難しく、結果として PIN 接合の作製には成功しなかった。

また、多結晶では試料のサイズを大きくすることができ、アニール時に大きな温度勾配がつけられると期待できるため、多結晶について実験を行ったが、PIN 接合の形成を示す非線形伝導は観測されなかった。その原因としては、YLBCO 系の多結晶では単結晶よりも還元アニール時に試料が分解しやすいためにアニール条件の範囲が狭く、電子的キャリアがドーピングできないことが考えられる。

(3) 基礎物性の解明については、YLBCO 系について顕著な発展が2つあった。

1つは光電子分光における化学ポテンシャルの飛びが観測されたことである(図1)。

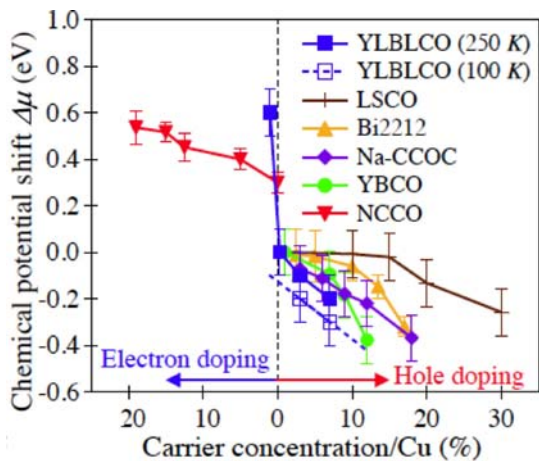


図1：高温超伝導銅酸化物における化学ポテンシャルの飛び

ホールドーピング系から電子ドーピング系に変わる際の化学ポテンシャルの変化を結晶構造を同一に保って測定したのはこの結果が初め

である。なお、この成果は東京大学大学院理学系研究科物理学専攻藤森研究室との共同研究であり、論文として学術雑誌に投稿中である。

またもう1つの成果はYLBCOの反強磁性秩序についてのものである。高温超伝導体ではキャリアが減少して絶縁体に近づくと低温で系が反強磁性秩序を示すことが知られている。Y系ではc軸抵抗率の温度依存性を測定すると反強磁性転移がそのキックとなって観測できる。本研究でYLBCO単結晶のc軸抵抗率を系統的に酸素量を変えて測定したところ、やはり反強磁性転移と思われるキックが観測された。しかしキックの表れる向きがホールドーピング系と電子ドーピング系では逆であり、これは磁気秩序が何らかの形でキャリアの符号により変化していることを示唆していた。

そのため、c軸抵抗率を測定したのと全く同じ試料を用いて弾性中性子散乱により磁気構造を調べたところ、ホールドーピング系と電子ドーピング系では磁気秩序が異なっていることが明らかになった(図2)。この成果は東北大学WPI山田研究室等との共同研究であり、論文として学術雑誌に投稿中である。

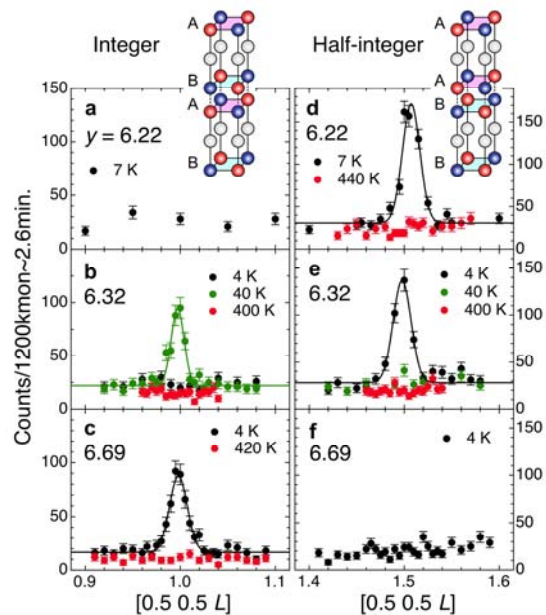


図2：YLBCOにおける反強磁性秩序状態の磁気構造と弾性中性子散乱の散乱強度

(4) その他の成果として、超伝導という共通点から様々な参照物質の測定を行ったものがあげられる。鉄系超伝導体については関連物質二元系FeAsの輸送特性・磁気特性を初めて報告した。また、トポロジカル絶縁体に関連した超伝導がCu₂Bi₂Se₃について報告されたので、その関連物質についても物性を報告した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① A. D. LaForge, A. A. Schafgans, S. V. Dordevic, W. J. Padilla, K. S. Burch, Z. Q. Li, Kouji Segawa, Seiki Komiya, Yoichi Ando, J. M. Tranquada, and D. N. Basov, Possibility of magnetic-field-induced reconstruction of the Fermi surface in underdoped cuprates: Constraints from infrared magneto-optics, Physical Review B, 査読有, 81 巻, 2010, 064510-(1-7).
- ② Kouji Segawa and Yoichi Ando, Magnetic and Transport Properties of FeAs Single Crystals, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 78 巻, 2009, 104720-(1-3).
- ③ Hua Xu, Su Li, Steven M. Anlage, C. J. Lobb, M. C. Sullivan, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, Universal critical behavior in single crystals and films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Physical Review B, 査読有, 80 巻, 2009, 104518-(1-11).

[学会発表] (計13件)

- ① 瀬川耕司, 古府麻衣子, S.-H. Lee, 塚田一郎, 平賀晴弘, 藤田全基, S.Chang, 山田和芳, 安藤陽一, 両極ドーブ 123 系における反強磁性秩序の電子-ホール非対称性, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 23 日、岡山大学(岡山県).
- ② 江藤数馬, 瀬川耕司, Alexey Taskin, 安藤陽一, スピンホール絶縁体候補物質 PbS における表面電流存在の可能性, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 23 日、岡山大学(岡山県).
- ③ 濱大祐, Alexey Taskin, 佐々木聡, 瀬川耕司, Nam-Goo Cha, 神吉輝夫, 田中秀和, 安藤陽一, 強磁性体を用いたトポロジカル絶縁体上のスピン偏極電流検出の試み, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 23 日、岡山大学(岡山県).
- ④ Kazuma Eto, A. Taskin, K. Segawa, Y. Ando, Anomalous magnetic-field-angle dependence of the magnetoresistance in PbS in the quantum transport regime, RIKEN Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 2009 年 12 月 3 日, 理化学研究所(埼玉県).
- ⑤ Z. Ren, A. Taskin, K. Segawa, Y. Ando, Study of the novel superconductivity in Cu-intercalated Bi_2Se_3 , RIKEN Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 2009 年 12 月 3 日, 理化学研究所(埼玉県).

- ⑥ 南達哉, 瀬川耕司, 安藤陽一, 酸素欠損 SmFeAsO_{1-y} を常圧下で作製する方法の検討, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学(熊本県).
- ⑦ 佐々木聡, 瀬川耕司, 安藤陽一, スピン流に伴う新奇な電気磁気効果の探索, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学(熊本県).
- ⑧ K. Segawa and Y. Ando, Transport properties of the Mott-insulating $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.03}$ single crystals, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), 2009 年 9 月 8 日, 京王プラザホテル(東京).
- ⑨ K. Segawa and Y. Ando, Electron-hole asymmetry in the doping dependence of the Neel temperature in an Y-123 system, Gordon Research Conference on Superconductivity, 2009 年 6 月 8 日, 香港科学技術大学(中国).
- ⑩ 南達哉, 瀬川耕司, 安藤陽一, LaFeAsO 系超伝導体の単結晶成長における条件の最適化, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 28 日, 立教大学(東京都).
- ⑪ M. Ikeda, M. Takizawa, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Segawa, Y. Ando, Chemical potential jump between hole- and electron-doped high-Tc superconductors of Y-based system, 9th Korea-Japan-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron System, 2008 年 11 月 21 日, Tamkang University (台湾).
- ⑫ 池田正樹, 滝沢優, 吉田鉄平, 藤森淳, 瀬川耕司, 安藤陽一, Y 系高温超伝導体の電子ドーブ-ホールドーブ間の化学ポテンシャルのとび, 日本物理学会 2008 年秋の分科会, 2008 年 9 月 22 日, 岩手大学(岩手県)
- ⑬ 瀬川耕司, 安藤陽一, Ba を La 置換した Y123 系における反強磁性転移温度の電子-ホール非対称性, 日本物理学会 2008 年秋の分科会, 2008 年 9 月 22 日, 岩手大学(岩手県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬川 耕司 (SEGAWA KOJI)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号: 20371297

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし